

525738

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

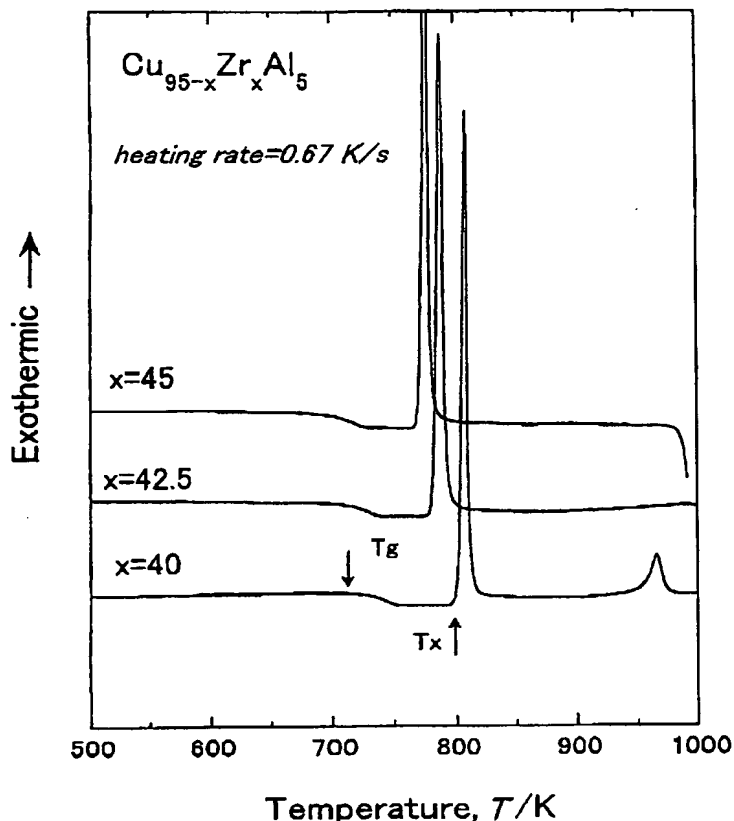
(10) 国際公開番号
WO 2004/022811 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 45/00, 9/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007460 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 明久 (INOUE, Akihisa) [JP/JP]; 〒980-0861 宮城県 仙台市 青葉区 川内元支倉 35 川内住宅 11-806 Miyagi (JP). 張 偉 (ZHANG, Wei) [CN/JP]; 〒980-0815 宮城県 仙台市 青葉区 花壇 3-4-403 Miyagi (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原 4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
(30) 優先権データ: 特願 2002-255529 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: Cu-BASE AMORPHOUS ALLOY

(54) 発明の名称: Cu 基非晶質合金



(57) Abstract: A Cu-base amorphous alloy, characterized in that it comprises an amorphous phase having a composition represented by the formula: $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr,Hf})_a(\text{Al,Ga})_b$, wherein a and b represent an atomic % and satisfy $35 \text{ atomic \%} \leq a \leq 50 \text{ atomic \%}$ and $2 \text{ atomic \%} \leq b \leq 10 \text{ atomic \%}$, in an amount of 90 vol % or more, exhibits a temperature range for a super-cooled liquid region (ΔT_x) represented by the formula: $\Delta T_x = T_x - T_g$, wherein T_x and T_g represent a starting temperature for crystallization and a glass transition temperature, respectively, of 45 K or more, can provide a rod or a plate having a diameter or a thickness of 1 mm or more and containing an amorphous phase in a volume proportion of 90 % or more by the metal mold casting method, and has a compression strength of 1900 MPa or more, a Young's modulus of 100 GPa or more and a Vickers hardness of 500 Hv or more. The Cu-base amorphous alloy does not have a great content of Ti, and also combines the capability forming a glass material greater than that of a Cu-Zr-Ti or a Cu-Hf-Ti amorphous alloy, excellent workability and excellent mechanical properties.

[続葉有]

WO 2004/022811 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

多量のTiを含有することなく、Cu-Zr-TiやCu-Hf-Ti非晶質合金よりも大きなガラス形成能、優れた加工性、優れた機械的性質を兼ね備えたCu基非晶質合金を提供すること。

式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b$ [式中、a, bは原子%で、 $35\text{原子}\% \leq a \leq 50\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq b \leq 10\text{原子}\%$ である] で示される組成を有する非晶質相を体積百分率で90%以上含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。) の式で表わされる過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が45 K以上、金型鋳造法により直径又は厚さ1 mm以上、非晶質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られ、圧縮強度1900 MPa以上、ヤング率100 GPa以上、ビッカース硬さ500 Hv以上であることを特徴とするCu基非晶質合金。

明 細 書

1 Cu基非晶質合金

技術分野

本発明は、大きな非晶質形成能を有し、機械的性質に優れたCu含有量の多い
5 Cu基非晶質合金に関するものである。

背景技術

溶融状態の合金を急冷することにより、薄帯状、フィラメント状、粉粒体状など、種々の形状を有する非晶質固体が得られることがよく知られている。非晶質
10 合金薄帯は、大きな急冷速度の得られる単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、アトマイズ法などの種々の方法で作製できるので、これまでに、Fe系、Ti系、Co系、Zr系、Ni系、Pd系、又はCu系について多くの非晶質合金が得られており、優れた機械的性質、高い耐腐食性等の非晶質合金特有の性質が明らかにされてきた。例えば、Cu基非晶質合金では、主に、二元系Cu-Ti、Cu-Zr、又は3元
15 系Cu-Ni-Zr、Cu-Ag-RE、Cu-Ni-P、Cu-Ag-P、又はCu-Mg-REに関して研究が行われてきた。

これらのCu基非晶質合金は、ガラス形成能が低いので、液体急冷法により薄帯状、粉末状、細線状などの非晶質合金しか得られていない。そして、高い熱的安定性を示しておらず、最終製品形状へ加工することも困難なことから、工業的に見て、その用途がかなり限定されていた。
20

1 ガラス遷移を示し、広い過冷却液体域及び大きな換算ガラス化温度 (T_g/T_l)
を有する非晶質合金では、結晶化に対する高い安定性を示して、大きな非晶質形
成能を有することが知られている。金型鑄造法によりこのようなバルク状非晶質
合金材を作製することが可能である。一方、非晶質合金を加熱すると、特定の合
5 金系では結晶化する前に、過冷却液体状態に遷移し、急激な粘性低下を示すこと
が知られている。このような過冷却液体状態では、合金の粘性が低下しているた
めに閉塞鍛造などの方法により任意形状の非晶質合金形成体を作製することが可
能である。したがって、広い過冷却液体域及び大きな換算ガラス化温度 (T_g/T_l)
を有する合金では、大きな非晶質形成能及び優れた加工性を備えていると言える。

10 実用的な使用を鑑みた大形状 Cu 基非晶質合金、言い換えれば非晶質形成能に
優れた Cu 含有量の多い Cu 基非晶質合金に関して研究開発はあまり進んでいな
い。一般式 $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ (Mは、Zr, RE, Tiのうち1種又は2種以上の元素、Xは、
Al, Mg, Niのうち1種又は2種以上の元素、Qは、Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag,
Re, 白金族元素、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種又は2種以上の元素) の弾
15 性作動体用エリンバー非磁性合金が発明されている (特許文献1) が、具体的な
組成例としてはCuが40原子%以下と少ないもののみであり、機械的特性につい
てもピッカース硬度 (20°CHv) について210から485の例が報告されている
のみである。また、これと同様な合金組成からなるストレンゲージ用非磁性金属
ガラス合金が発明されている (特許文献2)。

20 2001年に、本発明者らは、非晶質形成能に優れた Cu 基のCu-Zr-Ti及びCu
-Hf-Ti非晶質合金を開発し、特許出願した (特許文献3)。

特許文献1 特開平09-20968号公報

- 1 特許文献2 特開平11-61289号公報
特許文献3 WO 02/053791 A1

発明の開示

- 5 Cu₆₀Zr₄₀非晶質合金は $\Delta T_x = 55$ Kを有するが、圧縮強度などの機械的強度が十分ではない。これに非晶質形成能を向上する元素として5～30原子%のTiを添加することが好ましいが、このCu-Zr-Ti非晶質合金の ΔT_x は30～47 K程度であり、十分に優れた加工性を備えていると言えなかった。Cu-Hf-Ti又はCu-Zr-Hf-Ti系非晶質合金は、Cu-Zr-Ti非晶質合金より大きな ΔT_x を有するが、Hf金属
10 はZr金属よりかなり高価であり実用的ではない。

そこで、本発明は、前述したCu基非晶質合金のように多量のTiを含有することなく、Cu-Zr-TiやCu-Hf-Ti非晶質合金よりも大きなガラス形成能、優れた加工性、優れた機械的性質を兼ね備えたCu基非晶質合金を提供することを目的とする。

- 15 本発明者らは、上述の課題を解決するために、Cu基非晶質合金の最適組成について研究した結果、Zr及び/又はHfとAl及び/又はGa、残部Cuの特定組成の合金を熔融し、液体状態から急冷凝固させることにより、45 K以上の過冷却液体領域 ΔT_x を示す直径（肉厚）1 mm以上の非晶質相の棒（板材）が得られ、大きなガラス形成能、優れた加工性、優れた機械的性質を兼ね備えたCu基非晶質合金
20 が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b$ [式中、a, bは原子%で、 $35\text{原子}\% \leq a \leq 50\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq b \leq 10\text{原子}\%$ である] で示される組成を有す

1 する非晶質相を体積百分率で90%以上含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は、結晶
化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。）の式で表わされる過冷却液体領域
の温度間隔 ΔT_x が45 K以上、金型鑄造法により直径又は厚さ1 mm以上、非晶
質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られ、圧縮強度1900 MPa以
5 上、ヤング率100 GPa以上、ビッカース硬さ500 Hv以上であることを特
徴とするCu基非晶質合金である。

また、本発明は、式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Q}_e$ [式中、Mは、Fe, Ni, Co,
Ti, Cr, V, Nb, Mo, Ta, W, Be, 又は希土類元素よりなる群から選択される1種又は2種以
上の元素、Tは、Ge, Sn, Si, B元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元
10 素、Qは、Ag, Pd, Pt, Au元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元素であ
り、a, b, c, d, e は原子%で、 $35\text{原子}\% \leq a \leq 50\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq b \leq 10\text{原子}\%$ 、 $0 \leq c \leq 5\%$ 、 $0 \leq d \leq 5\%$ 、 $0 \leq e \leq 5\%$ 、 $b+c+d+e \leq 15\text{原子}\%$ である] で示される組
成を有する非晶質相を体積百分率で90%以上含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x
は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。）の式で表わされる過冷却
15 液体領域の温度間隔 ΔT_x が45 K以上、金型鑄造法により直径又は厚さ1 mm以
上、非晶質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られ、圧縮強度1900
MPa以上、ヤング率が100 GPa以上、ビッカース硬さ500 Hv以上であ
ることを特徴とするCu基非晶質合金である。

なお、上記の組成式中の (Zr, Hf) は、Zr及び/又はHfを意味し、(Al, Ga) は
20 Al及び/又はGaを意味する。したがって、上記の式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b$ は、
具体的には下記のいずれかである。

$\text{Cu}_{100-a-b}\text{Zr}_a\text{Al}_b$ 、 $\text{Cu}_{100-a-b}\text{Hf}_a\text{Al}_b$ 、 $\text{Cu}_{100-a-b}\text{Zr}_a\text{Ga}_b$ 、 $\text{Cu}_{100-a-b}\text{Hf}_a\text{Ga}_b$ 、 $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr} +$

1 Hf)_aAl_b、Cu_{100-a-b}(Zr+Hf)_aGa_b、Cu_{100-a-b}(Zr+Hf)_a(Al+Ga)_b

本発明のCu基非晶質合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。）の式で表わされる過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が45K以上であり、 T_g/T_l （ただし、 T_l は、合金の液相線温度を示す。）の式で表わされる換算ガラス化温度が0.57以上であり、金型鑄造法により直径又は厚さ1mm以上、非晶質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られる。

なお、本明細書中の「過冷却液体域」とは、毎分40Kの加熱速度で示差走査熱量分析を行うことにより得られるガラス遷移温度と結晶化温度の差で定義されるものである。「過冷却液体域」は結晶化に対する抵抗力、すなわち非晶質の安定性及び加工性を示す数値である。本発明の合金は45K以上の過冷却液体域 ΔT_x を有する。また、本明細書中の「換算ガラス化温度」とは、ガラス遷移温度(T_g)と毎分5Kの加熱速度で示差熱量分析(DTA)を行うことにより得られる合金液相線温度(T_l)の比で定義されるものである。「換算ガラス化温度」は非晶質形成能力を示す数値である。

15

図面の簡単な説明

第1図は、Cu-Zr-Al系3元合金において非晶質バルク材のDSC曲線を示すグラフである。第2図は、Cu-Zr-Al系3元合金において非晶質バルク材のX線回折図形を示すグラフである。第3図は、直径2mmのCu-Zr-Al非晶質合金バルク材の圧縮試験による応力-歪み曲線を示すグラフである。

20

発明を実施するための最良の形態

1 以下に本発明の実施の形態を説明する。本発明のCu基非晶質合金において、Zr、Hfは、非晶質を形成する基本となる元素である。Zr、Hf量は35原子%以上50原子%以下で、より好ましくは40原子%以上45原子%以下である。

Zr、Hf量が35原子%以上であれば ΔT_x は45 K以上となり、加工性が良くなる。特に、Zr量は40原子%以上では ΔT_x は50 K以上となる。

また、Al、Ga元素は、本発明の合金の基幹となる元素であり、特に、Cu-(Zr, Hf)系合金の非晶質形成能を大幅に高めるには効果を有する。Al、Ga元素量は2原子%以上10原子%以下で、より好ましくは2.5原子%以上9原子%以下である。

Cuの量は、40原子%以上63原子%未満とする。Cuの量が40原子%未満では、ガラス形成能及び強度が低下する。また、Cuの量が63原子%以上になると、過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が減少し、ガラス形成能が低下する。より好ましい範囲は、50原子%以上60原子%以下である。

Zr、HfとCuの量の合計は、90原子%以上98原子%以下である。90原子%未満では、所望の機械的性質が得られない。98原子%を超えると非晶質形成能を高める元素であるAl、Gaが不足しガラス形成能が低下する。より好ましい範囲は、91原子%以上97.5原子%以下である。

上記の基本的合金組成に少量のFe、Ni、Co、Ti、Cr、V、Nb、Mo、Ta、W又は希土類元素の添加は強度の向上に有効であるが、非晶質形成能が劣化するため、添加する場合は5原子%以下とする。

また、少量のGe、Sn、Si、Be、B元素の添加は過冷却液体域の広さは増大するが、5原子%を超えると非晶質形成能が劣化するため、添加する場合は5原子%

1 以下とする。

さらに、5原子%までのAg、Pd、Au、Pt元素の添加によって、過冷却液体域の
広さは増大するが、5原子%を超えると非晶質形成能力が低下するので、添加す
る場合は5原子%以下とする。これらの付加的な元素とAl、Ga元素量の総量、す
5 なわち上記の組成式で $b + c + d + e$ は15原子%以下、より好ましくは10原
子%以下とする。総量が15原子%を超えると、ガラス形成能の低下が好ましく
ない程度になる。

本発明のCu基非晶質合金は、熔融状態から公知の単ロール法、双ロール法、
回転液中紡糸法、アトマイズ法などの種々の方法で冷却固化させ、薄帯状、フィ
10 ラメント状、粉粒体状の非晶質固体を得ることができる。また、本発明のCu基
非晶質合金は大きな非晶質形成能を有するため、上述の公知の製造方法のみなら
ず、熔融金属を金型に充填鑄造することにより任意の形状の非晶質合金を得るこ
ともできる。例えば、代表的な金型鑄造法においては、合金を石英管中でアルゴ
ン雰囲気中に熔融した後、熔融金属を $0.5 \sim 1.5 \text{ Kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$ の噴出圧
15 で銅製の金型内に充填凝固させることにより非晶質合金塊を得ることができる。
更に、ダイカストキャスティング法及びスクイズキャスティング法などの製造方
法を適用することもできる。

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。表1に示す合金組成からなる材料（
20 実施例1～23）について、アーク溶解法により母合金を溶製した後、単ロール液
体急冷法により約 $20 \mu\text{m}$ の薄帯試料を作製した。そして、薄帯試料のガラス遷
移温度 (T_g)、結晶化開始温度 (T_x) を示差走査熱量計 (DSC) より測定した。こ

1 れらの値より過冷却液体領域 ($T_x - T_g$) を算出した。液相線温度 (T_l) の測定は、
示差熱分析 (DTA) により測定した。これらの値より換算ガラス化温度 (T_g/T_l)
を算出した。また、金型鑄造法により作製した直径1mmの棒状試料の非晶質化
の確認はX線回折法により行った。

5 また、試料中に含まれる非晶質相の体積比率 ($V_f - \text{amo.}$) は、DSCを用いて結晶
化の際の発熱量を完全非晶質化した厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の薄帯との比較により評価し
た。これらの評価結果を表1に示す。さらに、圧縮試験片を作製し、インストロ
ン型試験機を用いて圧縮試験を行い圧縮強度 (σ_f) 及びヤング率 (E) を評価し
た。また、ビッカース硬さ (H_v) を測定した。評価結果を表2に示す。

10 第1図には、Cu-Zr-Al系合金において非晶質バルク材のDSC曲線を示す。また、
第2図には、X線回折図形を示す。第3図には、Cu-Zr-Al系合金の非晶質バルク
材における圧縮試験の応力-歪み曲線を示す。

15

20

(表 1)

	合金組成 (at%)	T _g (K)	T _x (K)	T _x -T _g (K)	T _g /T _m	V _f -A _{mo} .
実施例 1	Cu ₆₀ Zr ₃₅ Al ₅	755	801	46	0.59	100
実施例 2	Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅	723	800	77	0.62	100
実施例 3	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al ₅	701	770	69	0.60	100
実施例 4	Cu _{52.5} Zr _{42.5} Al ₅	709	781	72	0.61	100
実施例 5	Cu ₅₅ Zr _{42.5} Al _{2.5}	705	773	68	0.61	100
実施例 6	Cu ₅₅ Hf ₄₀ Al ₅	777	862	85	0.60	100
実施例 7	Cu ₅₀ Hf ₄₅ Al ₅	765	857	92	0.62	100
実施例 8	Cu _{52.5} Hf ₄₀ Al _{7.5}	779	834	55	0.63	100
実施例 9	Cu ₅₀ Hf _{42.5} Al _{7.5}	780	835	55	0.63	100
実施例 10	Cu _{52.5} Hf _{42.5} Al ₅	771	849	78	0.59	100
実施例 11	Cu ₅₅ Hf _{37.5} Al _{7.5}	776	863	87	0.61	100
実施例 12	Cu ₅₅ Hf _{42.5} Al _{2.5}	769	831	62	0.60	100
実施例 13	Cu ₅₀ Zr _{22.5} Hf _{22.5} Al ₅	790	843	53	0.62	100
実施例 14	Cu ₅₅ Zr ₄₀ Ga ₅	730	780	50	0.61	100
実施例 15	Cu _{42.5} Zr _{42.5} Ga ₅	728	777	49	0.61	100
実施例 16	Cu ₅₅ Hf ₄₀ Ga ₅	784	847	63	0.58	100
実施例 17	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} Ga _{2.5}	728	792	64	0.61	100
実施例 18	Cu ₄₅ Zr ₄₅ Al ₅ Ni ₅	710	775	65	0.59	100
実施例 19	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Nb ₅	721	771	50	0.61	100
実施例 20	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Au ₅	735	815	80	0.61	100
実施例 21	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Y ₅	721	795	74	0.61	100
実施例 22	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} Sn _{2.5}	707	785	78	0.61	100
実施例 23	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} B _{2.5}	713	792	79	0.61	100
比較例 1	Cu ₇₀ Zr ₂₀ Al ₁₀	—	—	—	—	50<
比較例 2	Cu ₇₀ Hf ₂₀ Al ₁₀	—	—	—	—	50<
比較例 3	Cu ₅₅ Zr ₂₀ Al ₅ Ni ₁₀	—	—	—	—	50<
比較例 4	Cu ₆₀ Al ₄₀	—	—	—	—	10<
比較例 5	Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	713	750	37	0.61	100
比較例 6	Cu ₆₀ Hf ₂₀ Ti ₂₀	730	768	38	0.61	100
比較例 7	Cu ₆₀ Zr ₄₀	717	777	60	0.60	91
比較例 8	Cu ₅₅ Zr ₃₅ Ti ₁₀	680	727	47	0.59	100
比較例 9	Cu ₅₃ Zr ₃₅ Al ₅ Ti ₇	721	753	32	0.54	50<

(表 2)

	合金組成 (at%)	σ_f (MPa)	E (GPa)	Hv
実施例 1	Cu ₆₀ Zr ₃₅ Al ₅	2265	119	603
実施例 2	Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅	2220	116	581
実施例 3	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al ₅	1921	103	546
実施例 4	Cu _{52.5} Zr _{42.5} Al ₅	2130	112	568
実施例 5	Cu ₅₅ Zr _{42.5} Al _{2.5}	2200	115	589
実施例 6	Cu ₅₅ Hf ₄₀ Al ₅	2280	121	642
実施例 7	Cu ₅₀ Hf ₄₅ Al ₅	2320	134	667
実施例 8	Cu _{52.5} Hf ₄₀ Al _{7.5}	2295	128	644
実施例 9	Cu ₅₀ Hf _{42.5} Al _{7.5}	2372	137	673
実施例 10	Cu _{52.5} Hf _{42.5} Al ₅	2380	137	681
実施例 11	Cu ₅₅ Hf _{37.5} Al _{7.5}	2412	140	698
実施例 12	Cu ₅₅ Hf _{42.5} Al _{2.5}	2253	131	692
実施例 13	Cu ₅₀ Zr _{22.5} Hf _{22.5} Al ₅	2130	122	591
実施例 14	Cu ₅₅ Zr ₄₀ Ga ₅	2219	117	585
実施例 15	Cu _{42.5} Zr _{42.5} Ga ₅	2100	115	571
実施例 16	Cu ₅₅ Hf ₄₀ Ga ₅	2275	126	652
実施例 17	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} Ga _{2.5}	2205	115	691
実施例 18	Cu ₄₅ Zr ₄₅ Al ₅ Ni ₅	2025	107	569
実施例 19	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Nb ₅	2312	131	674
実施例 20	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Au ₅	2245	117	597
実施例 21	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Al ₅ Y ₅	2180	114	575
実施例 22	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} Sn _{2.5}	2200	112	561
実施例 23	Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al _{2.5} B _{2.5}	2175	119	559
比較例 1	Cu ₇₀ Zr ₂₀ Al ₁₀	—	—	564
比較例 2	Cu ₇₀ Hf ₂₀ Al ₁₀	—	—	624
比較例 3	Cu ₅₅ Zr ₃₀ Al ₅ Ni ₁₀	—	—	578
比較例 4	Cu ₆₀ Ti ₄₀	—	—	566
比較例 5	Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	2115	114	504
比較例 6	Cu ₆₀ Hf ₂₀ Ti ₂₀	2080	135	620
比較例 7	Cu ₆₀ Zr ₄₀	1880	102	555
比較例 8	Cu ₅₅ Zr ₃₅ Ti ₁₀	1860	112	567
比較例 9	Cu ₅₃ Zr ₃₅ Al ₅ Ti ₇	—	—	584

1 表 1 より明らかなように、各実施例の非晶質合金は、Cu-Hf又はCu-Zr-Hf系非晶質合金系では ΔT_x が50 K以上と大きく、Cu-Zr系非晶質合金でも ΔT_x は45 K以上であり、0.57以上の換算ガラス化温度を示し、直径1 mmの非晶質合金棒が容易に得られた。

5 これに対して、比較例1～2の合金は、(Al, Ga) が10原子%であるが、(Zr, Hf) が35原子%未満であり、大きなガラス形成能を持っておらず、直径1 mmの棒状非晶質合金が得られなかった。

比較例3の合金は、Ni量が5原子%を超え、大きなガラス形成能を持っておらず、直径1 mmの棒状非晶質合金が得られなかった。比較例4の合金は、基本元素 (Zr, Hf) が存在しておらず、直径1 mmの棒状非晶質合金が得られなかった。
10 比較例5及び比較例6の合金は、基本元素 (Al, Ga) が存在しておらず、直径1 mmの棒状非晶質合金が得られたが、過冷却液体域が45 K未満であり、良好な加工性を持っていない。

比較例7及び8の合金は、Zrが35原子%以上であり、過冷却液体域が45 K
15 以上であるが、良好な加工性を有するが、圧縮強度が小さい。

比較例9の合金は、Tiが5原子%を超えると、換算ガラス化温度 T_g/T_l がかなり低下したので直径1 mmの棒状非晶質合金が得られなかった。

表2より明らかなように、各実施例の非晶質合金は、圧縮破断強度 (σ_f :MPa) が最小で1921、最大で2412であり、硬度 (室温ビッカース硬度:Hv) が最小で546、最大で891であり、ヤング率 (E:Gpa) が最小で103、最大で140であり、1900 MPa以上の圧縮破断強度、500 Hv以上のビッカース硬度及び100 GPa以上のヤング率を示すことが分かる。
20

1

産業上の利用可能性

5

以上説明したように、本発明のCu基合金組成によれば、金型鑄造法により1 mm以上の棒状試料を容易に作製することができる。これらの非晶質合金は4 5 K以上の過冷却液体領域を示すとともに、高強度、高ヤング率を有する。これらのことから大きな非晶質形成能、優れた加工性、優れた機械的性質を兼備した実用上有用なCu基非晶質合金を提供することができる。

1 0

1 5

2 0

請 求 の 範 囲

1

5

10

15

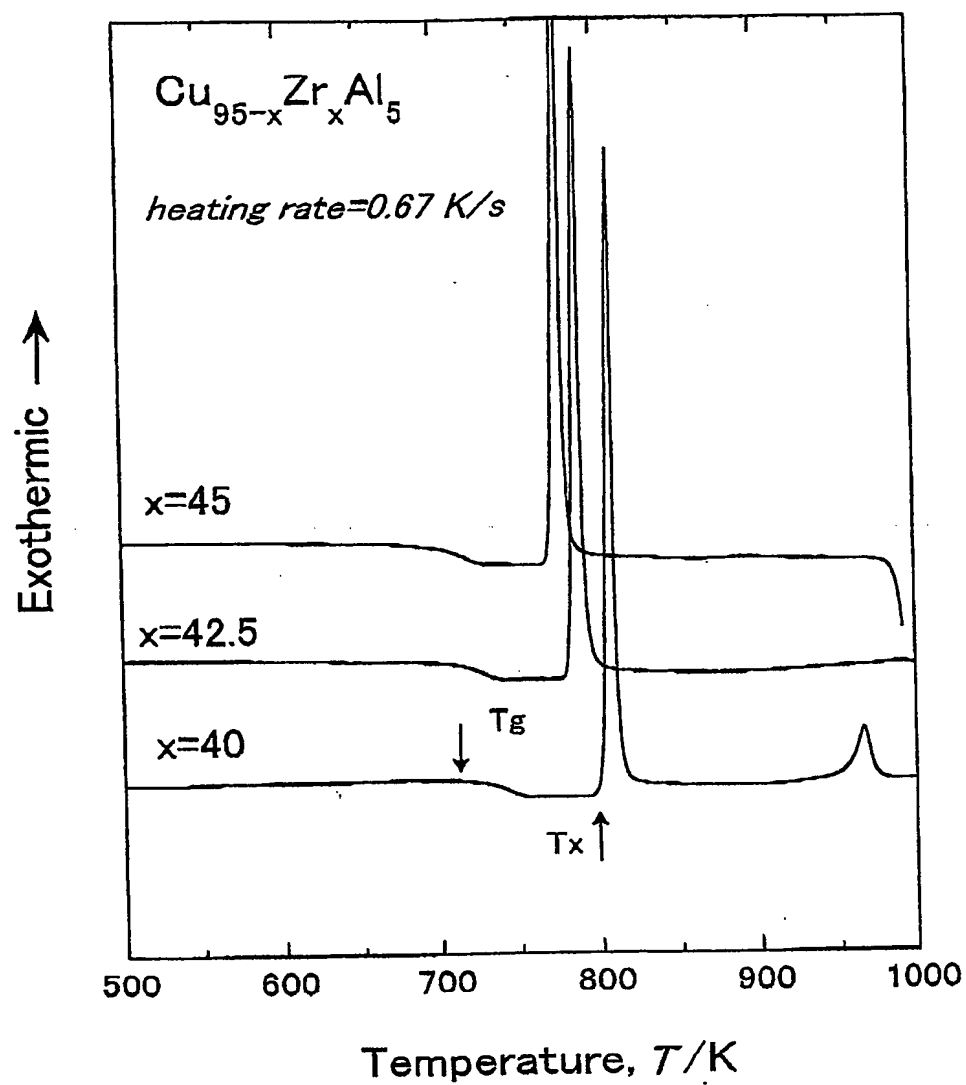
20

1. 式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b$ [式中、 a , b は原子%で、 $35 \text{ 原子}\% \leq a \leq 50 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq b \leq 10 \text{ 原子}\%$ である] で示される組成を有する非晶質相を体積百分率で90%以上含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。) の式で表わされる過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が45 K以上、金型鑄造法により直径又は厚さ1 mm以上、非晶質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られ、圧縮強度1900 MPa以上、ヤング率100 GPa以上、ビッカース硬さ500 Hv以上であることを特徴とするCu基非晶質合金。

2. 式： $\text{Cu}_{100-a-b}(\text{Zr}, \text{Hf})_a(\text{Al}, \text{Ga})_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Q}_e$ [式中、 M は、Fe, Ni, Co, Ti, Cr, V, Nb, Mo, Ta, W, Be, 又は希土類元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元素、 T は、Ge, Sn, Si, B元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元素、 Q は、Ag, Pd, Pt, Au元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元素であり、 a , b , c , d , e は原子%で、 $35 \text{ 原子}\% \leq a \leq 50 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq b \leq 10 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \leq c \leq 5\%$ 、 $0 \leq d \leq 5\%$ 、 $0 \leq e \leq 5\%$ 、 $b + c + d + e \leq 15 \text{ 原子}\%$ である] で示される組成を有する非晶質相を体積百分率で90%以上含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度を示す。) の式で表わされる過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が45 K以上、金型鑄造法により直径又は厚さ1 mm以上、非晶質相の体積比率90%以上の棒材又は板材が得られ、圧縮強度1900 MPa以上、ヤング率100 GPa以上、ビッカース硬さ500 Hv以上であることを特徴とするCu基非晶質合金。

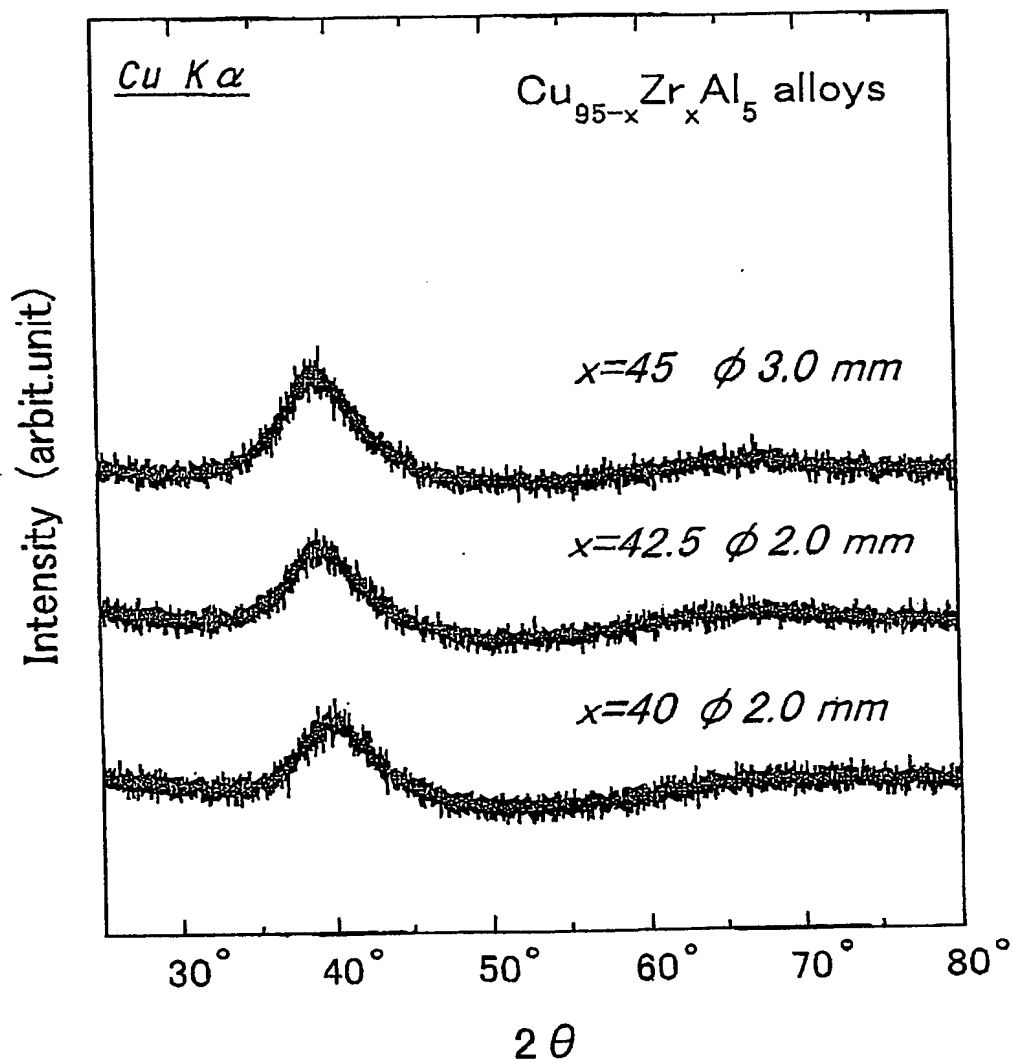
1/3

第1図



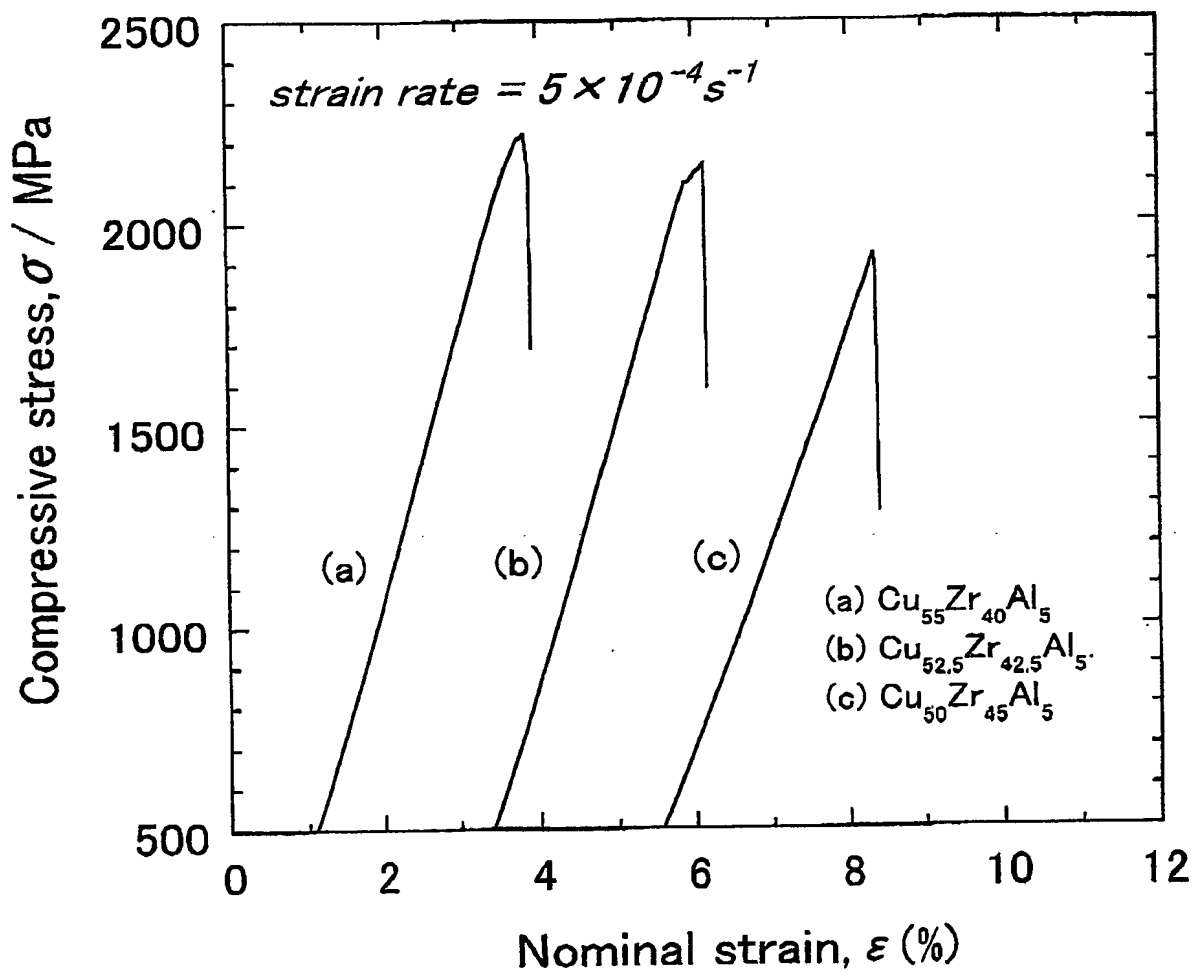
2/3

第2図



3/3

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C45/00, C22C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C1/00-49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/053791 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 11 July, 2002 (11.07.02), Full text & JP 2002-256401 A	1, 2
X	JP 9-20968 A (The Research Institute for Electric and Magnetic Materials), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text (Family: none)	1, 2
X	WO 00/26425 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 11 May, 2000 (11.05.00), Full text & JP 2000-129378 A	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July, 2003 (07.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C45/00, C22C9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C1/00-49/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/053791 A1 (科学技術振興事業団) 2002. 07. 11, 全文 & JP 2002-256401 A	1, 2
X	JP 9-20968 A (財団法人電気磁気材料研究所) 1997. 01. 21, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
X	WO 00/26425 A1 (科学技術振興事業団) 2000. 05. 11, 全文 & JP 2000-129378 A	2

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫 印

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435